

XP-002514267

WPI / Thomson

AN - 2002-638538 [69]
 AP - JP20000352105 20001120
 CPY - FUJF
 DC - A89 G06
 - P82
 - S03
 DW - 200269
 IC - G21K4/00; C09K11/00; C09K11/02; G01T1/00; G03B42/02
 IN - OGAWA H
 LNKA- 2002-180481; 2002-504502
 MC - A05-A01E A11-C02B A12-L02A G06-A09 G06-D01
 - S03-E06B3
 PA - (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD
 PN - JP2002156498 A 20020531 DW200269
 PR - JP20000352105 20001120
 XIC - G21K-004/00; C09K-011/00; C09K-011/02; G01T-001/00; G03B-042/02
 AB - NOVELTY :

A conversion panel (10) comprises a fluorescent layer (12) comprising dispersion of phosphorescence material in a binder. The binder contains ultra-violet ray or electron beam cured resin. The fluorescent layer is hardened by irradiation of ultra-violet ray or electron beam.

- USE :

As radiation image conversion panel.

- ADVANTAGE :

The radiation image conversion panel which produces durable high quality and high resolution image, is manufactured in large amounts. The uniform thickness fluorescent layer is firmly adhered on the flexible support, and thereby crack of the fluorescent layer even after repeated usage is eliminated.

- DESCRIPTION OF DRAWINGS :

The figure shows partial cross-section of the conversion panel.

10 : Conversion panel
 12 : Fluorescent layer
 13 : Protective layer

- POLYMERS :

Preferred Binder: The binder contains epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, and/or glycidyl ether epoxy resin. Preferred Cured Resin: The ultra-violet ray or electron beam cured resin is a radical polymerizable group resin which is a non-yellow urethane or polyester group acrylate, or a cation polymerizable group resin which is a non-yellow urethane or polyester group vinyl ether. The cured resin has weight average molecular weight of 2000-20000. The breaking elongation of the resin after curing is 100% or more. Preferred Panel: The cured fluorescent layer is compressed. A protective layer (13) hardened by ultra-violet ray or electron beam, is laminated on the fluorescent layer. The protective layer comprises ultra-violet ray or electron beam cured resin. A resin layer is provided between the protective layer and the fluorescent layer, or the protective layer is directly laminated on the fluorescent layer.

- EXAMPLE :

BaFBr0.8I0.2:0.001Eu2+ (1000 g) (as fluorescent material), UN-9200A (as urethane acrylate oligomer) (35), Irgacure 184 (1.3), Epicoat 1001 (30), ultramarine blue (0.02) and methyl ethyl ketone (MEK) (32) were dispersed to form a coating liquid having viscosity of 3.5 Pa.s at 20[deg]C. The coating liquid was applied on a PET sheet, and dried at 80[deg]C. Ultra-violet ray was irradiated on the coating layer, and the coating layer was hardened. The layer was peeled from the support. Gadolinium oxide (350), acrylic resin binder (1800), phthalic ester (40), zinc oxide (120), ultramarine blue (2) and MEK were mixed to form dispersion liquid. The liquid was coated on PET sheet, and dried to form a reflective undercoat layer. The fluorescent layer was piled on the undercoat layer, and heat-compressed at 75[deg]C to form a fluorescent layer with thickness of 210 μ m. A protective layer was formed on the fluorescent layer through an adhesive layer. A radiation image conversion panel was produced. The panel had high conveyance durability, and formed high quality and durable images.

ICAI- C09K11/00; C09K11/02; G01T1/00; G03B42/02; G21K4/00

ICCI- C09K11/00; C09K11/02; G01T1/00; G03B42/02; G21K4/00

INW - OGAWA H

IW - RADIATE IMAGE CONVERT PANEL COMPRISE FLUORESCENT LAYER ULTRA VIOLET RAY ELECTRON BEAM CURE RESIN BIND HARDEN IRRADIATE

IWW - RADIATE IMAGE CONVERT PANEL COMPRISE FLUORESCENT LAYER ULTRA VIOLET RAY ELECTRON BEAM CURE RESIN BIND HARDEN IRRADIATE

NC - 1

NPN - 1

OPD - 2000-11-20

PAW - (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD

PD - 2002-05-31

TI - Radiation image conversion panel, comprises fluorescent layer of ultra-violet ray or electron beam cured resin binder, and fluorescent layer is hardened by irradiation of ultra-violet ray or electron beam

A01 - [001] 018; P0464 D01 D22 D42 F47; P0464 D01 D22 D42 F47; S9999 S1434; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073

- [002] 018; P1592 F77 D01; M9999 M2017; M9999 M2186; M9999 M2813; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; S9999 S1434

- [003] 018; P0839 F41 D01 D63; M9999 M2017; M9999 M2186; M9999 M2813; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; S9999 S1434

- [004] 018; ND01; ND04; B9999 B4988 B4977 B4740; Q9999 Q8264; Q9999 Q7512

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-156498
(P2002-156498A)

(43) 公開日 平成14年5月31日 (2002.5.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム* (参考)
G 2 1 K 4/00		C 2 1 K 4/00	N 2 G 0 8 3
C 0 9 K 11/00		C 0 9 K 11/00	B 2 H 0 1 3
	11/02		Z 4 H 0 0 1
G 0 1 T 1/00		G 0 1 T 1/00	B
G 0 3 B 42/02		G 0 3 B 42/02	B
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-352105 (P2000-352105)

(22) 出願日 平成12年11月20日 (2000. 11. 20)

(71) 出願人 000003201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小川 博

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073184

弁理士 柳田 征史 (外1名)

Fターム(参考) 2G083 AA03 BB01 CC01 CC02 CC08

DD03 DD11 EE02 EE07 EE10

2H013 AC01

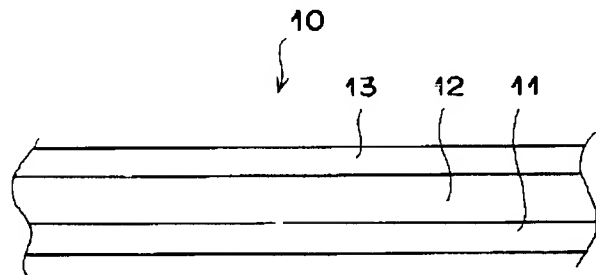
4H001 CA01 CA08 CC13

(54) 【発明の名称】 放射線像変換パネル

(57) 【要約】

【課題】 結合剤中に蛍光体を分散した蛍光体層の生産性を高め、耐久性を向上させ、良好な画質を得ることができる放射線像変換パネルとする。

【解決手段】 支持体11上に、結合剤中に輝尽性蛍光体を分散した蛍光体層12と保護層13を有する放射線像変換パネル10において、蛍光体層12の結合剤を紫外線または電子線硬化樹脂を含むものとし、かつ蛍光体層12を紫外線または電子線の照射によって硬化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合剤中に輝尽性蛍光体を分散した蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、前記結合剤が紫外線または電子線硬化樹脂を含むものであって、前記蛍光体層が紫外線または電子線の照射によって硬化されていることを特徴とする放射線像変換パネル。

【請求項2】 前記結合剤がさらに、エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含むものであることを特徴とする請求項1記載の放射線像変換パネル。

【請求項3】 前記紫外線または電子線硬化樹脂が、ラジカル重合系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の放射線像変換パネル。

【請求項4】 前記ラジカル重合系樹脂が無黄変ウレタン系アクリレートまたはポリエステル系アクリレートであることを特徴とする請求項3記載の放射線像変換パネル。

【請求項5】 前記紫外線または電子線硬化樹脂が、カチオン重合系樹脂であることを特徴とする請求項1または2記載の放射線像変換パネル。

【請求項6】 前記カチオン重合系樹脂が無黄変ウレタン系ビニルエーテルまたはポリエステル系ビニルエーテルであることを特徴とする請求項5記載の放射線像変換パネル。

【請求項7】 前記紫外線または電子線硬化樹脂の重量平均分子量が2000～20000であることを特徴とする請求項1から6いずれか1項記載の放射線像変換パネル。

【請求項8】 前記紫外線または電子線硬化樹脂の硬化後の破断伸度が100%以上であることを特徴とする請求項1から7いずれか1項記載の放射線像変換パネル。

【請求項9】 前記蛍光体層の硬化後、該蛍光体層が圧縮処理されていることを特徴とする請求項1から8いずれか1項記載の放射線像変換パネル。

【請求項10】 前記蛍光体層の表面に保護層が積層されていることを特徴とする請求項1から9いずれか1項記載の放射線像変換パネル。

【請求項11】 前記保護層が前記紫外線または電子線硬化樹脂を含み、前記保護層が前記紫外線または電子線の照射によって硬化されたものであることを特徴とする請求項10記載の放射線像変換パネル。

【請求項12】 前記保護層と前記蛍光体層との間に樹脂フィルムが設けられていることを特徴とする請求項10または11記載の放射線像変換パネル。

【請求項13】 前記保護層が前記蛍光体層上に直接設けられていることを特徴とする請求項10または11記載の放射線像変換パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、輝尽性蛍光体を利

用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の放射線写真法に代わる方法として、たとえば特開昭55-12145号に記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線をパネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そののちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、次いで得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読取りを終えたパネルは、残存する画像の消去が行なわれた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用される。

【0003】 この放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルを繰返し使用するので資源保護、経済効率の面からも有利である。

【0004】 放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルは、蛍光体層が自己支持性である場合は別として、基本的には、支持体とその表面に設けられた蛍光体層とからなるものである。蛍光体層としては、蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤（バインダー）とからなるもの、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まず蛍光体の凝集体のみから構成されるもの、また蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されているもの等が知られている。これらの蛍光体層のうち、発光量やノイズなど画質を比較的制御しやすく、機械的強度を高めることが容易なことから、蛍光体を有機樹脂からなる結合剤中に分散させた蛍光体層が最も多く使用されている。

【0005】 放射線像変換パネルは上述のように繰り返し使用されるものであるため、その繰返し使用により、蛍光体層が吸湿や衝撃により劣化し、放射線像変換パネルが形成する放射線画像の画質は徐々に低下する傾向にある。このようなパネルの画質低下を軽減するため、蛍光体層上には通常、蛍光体層を物理的衝撃や化学的変質から保護する保護層が設けられしている。また、蛍光体層そのものについても機械的強度を高めることが行われており、従来は、比較的軟質の樹脂を硬化剤で充分硬化させて蛍光体層を作製するという方法がとられており、

硬化剤としてはイソシアネートやメラミン等が使用されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、軟質の樹脂を硬化剤で硬化する従来の方法は、硬化までに時間がかかったり、経時により硬化反応が進行して結合剤の物性が変化したりするため、生産性や品質設計上に課題があった。さらに、樹脂や硬化剤で蛍光体を分散するためには多量の有機溶剤を使用しなければならず、製造環境面からもあまり好ましいとはいえない。

【0007】一方、W096/11479号にはX線増感スクリーンの結合剤として重合性樹脂が開示されており、シリコン系のアクリロアミドアミドシロキサン (acrylomide amidosiloxane) が最も好ましい旨記載されているが、シリコン骨格を有する重合性樹脂は、硬化しても強度が低く、また蛍光体層が塗工ではなく3本ロールによる延伸で作製されているため蛍光体粒子が破壊されやすく、また延伸では蛍光体層の塗膜厚を均一化させることが困難であるため、良好な画質は期待できない。

【0008】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、結合剤中に蛍光体を分散した蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、蛍光体層の生産性を高く、かつ耐久性の高い、良好な画質を得ることができる放射線像変換パネルを提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の放射線像変換パネルは、結合剤中に輝尽性蛍光体を分散した蛍光体層を有する放射線像変換パネルにおいて、前記結合剤が紫外線または電子線硬化樹脂を含むものであって、前記蛍光体層が紫外線または電子線の照射によって硬化されていることを特徴とするものである。

【0010】前記結合剤は紫外線または電子線硬化樹脂の他に、さらに、エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含むものであることが好ましい。これらの樹脂は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ用いてもよい。

【0011】前記紫外線または電子線硬化樹脂は、ラジカル重合系樹脂またはカチオン重合系樹脂であることが好ましく、前記ラジカル重合系樹脂は、無黄変ウレタン系アクリレートまたはポリエステル系アクリレートであることがより好ましく、前記カチオン重合系樹脂は、無黄変ウレタン系ビニルエーテルまたはポリエステル系ビニルエーテルであることがより好ましい。これらの樹脂は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせ用いてもよい。

【0012】前記紫外線または電子線硬化樹脂の重量平均分子量は、2000～20000 であることが好ましく、また前記紫外線または電子線硬化樹脂の硬化後の破断伸度

(破断伸び)は100%以上であることが好ましい。

【0013】前記蛍光体層の硬化後、該蛍光体層は圧縮処理されていることが好ましい。圧縮処理は蛍光体層の硬化後であれば、蛍光体層のみで行ってもよいし、支持体と重ね合わせる時に行ってもよい。

【0014】前記蛍光体層の表面には、保護層が積層されていることが好ましく、前記保護層は、前記紫外線または電子線硬化樹脂を含み、かつ前記保護層が前記紫外線または電子線の照射によって硬化されたものであることが好ましい。

【0015】前記保護層と前記蛍光体層との間には、樹脂フィルムが設けられていてもよいし、前記保護層が前記蛍光体層上に直接設けられていてもよい。

【0016】

【発明の効果】本発明の放射線像変換パネルは、結合剤中に輝尽性蛍光体を分散した蛍光体層において、結合剤を紫外線または電子線硬化樹脂を含むものであって、この蛍光体層を紫外線または電子線の照射によって硬化したため、蛍光体層の生産性を高く、かつ耐久性の高い、良好な画質を得ることができる放射線像変換パネルとすることができる。

【0017】すなわち、従来の軟質樹脂を硬化剤で硬化させる方法では、硬化までに時間がかかったり、経時により硬化反応が進行して結合剤の物性が変化するという不都合が生じる場合があったが、本発明の蛍光体層は、結合剤として紫外線または電子線硬化樹脂を用い、蛍光体層に紫外線または電子線を照射して蛍光体層を硬化するため、硬化時間が極めて短かつ塗膜の経時安定性も高いため、蛍光体層の生産性を向上させることができる。さらに、有機溶剤の使用量を従来と比較して抑えることができるので製造環境の改善を推進することができる。

【0018】また、蛍光体層の結合剤として用いた紫外線または電子線硬化樹脂は、シリコン骨格を有する重合性樹脂に比較して強度が格段に強いいため、蛍光体層自体の耐久性を向上させることが可能となり、良好な画質を得ることが可能となる。

【0019】なお、結合剤として紫外線または電子線硬化樹脂の他に、エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエポキシ樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を用いた場合には、輝尽性蛍光体の黄変を防止することができるので、さらに高画質の画像を得ることが可能な放射線像変換パネルとすることができる。

【0020】また、紫外線または電子線硬化樹脂として、ラジカル重合系樹脂またはカチオン重合系樹脂を用いた場合、特に無黄変ウレタン系アクリレート、ポリエステル系アクリレート、無黄変ウレタン系ビニルエーテル、ポリエステル系ビニルエーテルを用いた場合や、重量平均分子量が2000～20000 の紫外線または電子線硬化

樹脂を用いた場合には、上記効果をより高めることができる。

【0021】また、硬化後の破断伸度が100%以上の紫外線または電子線硬化樹脂を用いると、放射線像変換パネルの搬送時の耐久性をより向上させることが可能となり、特にパネルの支持体が可撓性である場合、蛍光体層と支持体との接着性を良好なものとすることができ、繰り返し使用における蛍光体層の割れ等の問題が抑制することができる。

【0022】また、蛍光体層の硬化後、この蛍光体層を圧縮処理することにより、蛍光体粒子の破壊を抑制しながら、蛍光体層の塗膜厚を均一なものとすることができ、より良好な画質を期待することができる。

【0023】なお、蛍光体層の表面に保護層が積層されている場合には、蛍光体層が物理的衝撃や化学的変質を直接受けることがないので、画質を長期に亘ってより良好なものとするのが可能であり、さらに保護層を紫外線または電子線硬化樹脂を含むものとし、かつこの保護層を紫外線または電子線の照射によって硬化することにより放射線像変換パネルの耐久性をさらに向上させることができる。

【0024】なお、保護膜を蛍光体層上に直接設ける場合には、発光性のよい放射線像変換パネルとすることができる。また、前記保護膜と前記蛍光体層との間に透明フィルムが設けられている場合には、より耐久性の優れた放射線像変換パネルとすることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。なお、蛍光体層が自己支持性がある場合には支持体は必要とされないが、本実施の形態では放射線像変換パネルの一般的な構成である蛍光体層と支持体と保護層を有する放射線像変換パネルを例にとって説明する。

【0026】図1は本発明の第一の実施の形態を示す放射線像変換パネルの一部断面図である。図1に示すように、本発明の放射線像変換パネル10は、支持体11の上に蛍光体層12が積層され、蛍光体層12の上にさらに保護層13が積層されたものである。

【0027】なお、図示はしていないが、放射線像変換パネルの端部は、蛍光体層の吸湿や放射線像変換パネルに強度を与えるため縁貼りがされていることが好ましい。

【0028】まず、放射線像変換パネルの蛍光体層に用いることができる輝尽性蛍光体について述べる。輝尽性蛍光体は、先に述べたように放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用的な面からは波長が400~900nmの範囲にある励起光によって300~500nmの波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体であることが望ましい。本発明の放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体の例としては、特公平7-84588号等に

記載されている。

【0029】一般式 $(M_1-f M_2^I)X bM^{II}X_3^{\prime\prime} :cA(I)$ で表される輝尽性蛍光体が好ましい。輝尽発光輝度の点から一般式(I)における M^I としては、Rb, Csおよび/またはCsを含有したNa、同Kが好ましく、特にRbおよびCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属が好ましい。 M^{II} としては、Y, La, Lu, Al, GaおよびInから選ばれる少なくとも一種の三価金属が好ましい。 $X^{\prime\prime}$ としては、F, ClおよびBrから選ばれる少なくとも一種のハロゲンが好ましい。 $M^{II}X_3^{\prime\prime}$ の含有率を表すb値は $0 \leq b \leq 10^{-2}$ の範囲から選ばれるのが好ましい。

【0030】一般式(I)において、賦活剤AとしてはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Ho, Gd, Sm, TlおよびNaから選ばれる少なくとも一種の金属が好ましく、特にEu, Ce, Sm, TlおよびNaから選ばれる少なくとも一種の金属が好ましい。また、賦活剤の量を表すC値は $10^{-6} < C < 0.1$ の範囲から選ばれるのが輝尽発光輝度の点から好ましい。

【0031】また、さらに以下の輝尽性蛍光体も用いることができる。米国特許第3,859,527号明細書に記載されているSrS:Ce, Sm, SrS:Eu, Sm, ThO₂:Er、およびLa₂O₃:Eu, Sm、

【0032】特開昭55-12142号に記載されている ZnS:Cu, Pb, BaO xAl₂O₃:Eu (ただし、 $0.8 \leq x \leq 10$)、および $M^{II}O xSiO_2 :A$ (ただし、 M^{II} はMg, Ca, Sr, Zn, Cd、またはBaであり、AはCe, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, BiまたはMnであり、 x は $0.5 \leq x \leq 2.5$ である)。

【0033】特開昭55-12143号に記載されている $(Ba_{1-x-y}, Mg_x, Ca_y)FX:aEu^{2+}$ (ただし X はClおよびBrのうちの少なくとも一種であり、 x および y は、 $0 < x+y \leq 0.6$ 、かつ $xy \neq 0$ であり、 a は、 $10^{-6} \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ である)。

【0034】特開昭55-12144号に記載されている LnOX:xA (ただし、LnはLa, Y, Gd、およびLuのうちの少なくとも一種、XはClおよびBrのうちの少なくとも一種、AはCeおよびTbのうちの少なくとも一種、そして、 x は、 $0 < x < 0.1$ である)。

【0035】特開昭55-12145号に記載されている $(Ba_{1-x}, M^{2+}_x)FX:yA$ (ただし、 M^{2+} はMg, Ca, Sr, Zn、およびCdのうちの少なくとも一種、 X はCl, BrおよびIのうちの少なくとも一種、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, YbおよびErのうちの少なくとも一種、そして x は $0 \leq x \leq 0.6$ 、 y は $0 \leq y \leq 0.2$ である)。

【0036】特開昭55-160078号に記載されている $M^I FX \cdot xA:yLn$ (ただし、 M^I はBa, Ca, Sr, Mg, ZnおよびCdのうちの少なくとも一種、AはBeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, In₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, GeO₂, SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ およびThO₂ のうちの少なくとも一種、LnはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, SmおよびGdのうちの少なくとも一種、XはCl, B

rおよびIのうちの少なくとも一種であり、xおよびyはそれぞれ $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$ 、および $0 < y \leq 0.2$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0037】特開昭56-116777号に記載されている $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{\text{I}}\text{I}_x)\text{F}_2 \cdot a\text{BaX}_2 : y\text{Eu}, z\text{A}$ (ただし、 $\text{M}^{\text{I}}\text{I}$ はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも一種、Xは塩素、臭素およびヨウ素のうちの少なくとも一種、Aはジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも一種であり、a、x、y、およびzはそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、および $0 < z \leq 10^{-2}$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0038】特開昭57-23673号に記載されている $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{\text{I}}\text{I}_x)\text{F}_2 \cdot a\text{BaX}_2 : y\text{Eu}, z\text{B}$ (ただし、 $\text{M}^{\text{I}}\text{I}$ はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも一種、Xは塩素、臭素およびヨウ素のうちの少なくとも一種であり、a、x、y、およびzはそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、および $0 < z \leq 10^{-2}$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0039】特開昭57-23675号に記載されている $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{\text{I}}\text{I}_x)\text{F}_2 \cdot a\text{BaX}_2 : y\text{Eu}, z\text{A}$ (ただし、 $\text{M}^{\text{I}}\text{I}$ はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも一種、Xは塩素、臭素およびヨウ素のうちの少なくとも一種、Aは砒素および硅素のうちの少なくとも一種であり、a、x、y、およびzはそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、および $0 < z \leq 5 \times 10^{-1}$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0040】特開昭58-69281号に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{IIO} \text{X} : x\text{Ce}$ (ただし、 $\text{M}^{\text{I}}\text{I}$ はPr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、XはClおよびBrのうちのいずれか一方あるいはその両方であり、xは $0 < x < 0.1$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0041】特開昭58-206678号に記載されている $\text{Ba}_{1-x} \text{M}_{x/2} \text{L}_{x/2} \text{FX} : y\text{Eu}^{2+}$ (ただし、MはLi, Na, K, RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし; Lは, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, InおよびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属を表わし; Xは, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表わし; そして、xは $10^{-2} \leq x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.1$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0042】特開昭59-27980号に記載の $\text{BaFX} \cdot x\text{A} : y\text{Eu}^{2+}$ (ただし、Xは, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; Aはテトラフルオロホウ酸化合物の焼成物であり; そして、xは $10^{-6} \leq x \leq 0.1$ 、yは $0 < y \leq 0.1$ である)の組成式で表わさ

れる蛍光体、

【0043】特開昭59-47289号に記載されている $\text{BaFX} \cdot x\text{A} : y\text{Eu}^{2+}$ (ただし、Xは, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; Aは、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物であり; そして、xは $10^{-6} \leq x \leq 0.1$ 、yは $0 < y \leq 0.1$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0044】特開昭59-56479号に記載されている $\text{BaFX} \cdot x\text{NaX}' : a\text{Eu}^{2+}$ (ただし、XおよびX'は、それぞれCl, Br, およびIのうちの少なくとも一種であり、xおよびaはそれぞれ $0 < x \leq 2$ 、および $0 < a \leq 0.2$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0045】特開昭59-56480号に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{FX} \cdot x\text{NaX}' : y\text{Eu}^{2+} : z\text{A}$ (ただし、 M^{I} は, Ba, SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり; X およびX'は、それぞれCl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; Aは, V, Cr, Mn, Fe, CoおよびNiより選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり; そして、xは $0 < x \leq 2$ 、yは $0 < y \leq 0.2$ 、およびzは $0 < z \leq 10^{-2}$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0046】特開昭59-75200号に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{FX} \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' \cdot b\text{M}'^{\text{I}}\text{X}'' : c\text{M}^{\text{I}}\text{IIX}_3 \cdot x\text{A} : y\text{Eu}^{2+}$ (ただし、 M^{I} はBa, SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり; M^{I} はLi, Na, K, RbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり; M'^{I} はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり; $\text{M}^{\text{I}}\text{I}$ はAl, Ga, InおよびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり; Aは金属酸化物であり; XはCl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; X', X'' および Xは, F, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; そして、aは $0 \leq a \leq 2$ 、bは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、cは $0 \leq c \leq 10^{-2}$ 、かつ $a+b+c \geq 10^{-6}$ であり; xは $0 < x \leq 0.5$ 、yは $0 < y \leq 0.2$ である)の組成式で表わされる蛍光体、

【0047】特開昭60-84381号に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{IX}_2 \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' : x\text{Eu}^{2+}$ (ただし、 M^{I} はBa, SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり; XおよびX'はCl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $X \neq X'$ であり; そしてaは $0.1 \leq a \leq 10.0$ 、xは $0 < x \leq 0.2$ である)の組成式で表わされる輝天性蛍光体、

【0048】特開昭60-101173号に記載されている $\text{M}^{\text{I}}\text{FX} \cdot a\text{M}^{\text{I}}\text{X}' : x\text{Eu}^{2+}$ (ただし、 M^{I} はBa, SrおよびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり; M^{I} はRbおよびCsからなる群より選ばれる少な

くとも一種のアルカリ金属であり;XはCl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり;X'はF, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり;そしてaおよびxはそれぞれ $0 \leq a \leq 4.0$ および $0 < x \leq 0.2$ である)の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

【0049】特開昭62-25189号に記載されている $M^I X : x Bi$ (ただし、 M^I はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり;XはCl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり;そしてxは $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である)の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

【0050】特開平2-229882号に記載の $LnOX : xCe$ (但し、LnはLa, Y, GdおよびLuのうちの少なくとも一つ、XはCl, BrおよびIのうちの少なくとも一つ、xは $0 < x \leq 0.2$ であり、LnとXとの比率が原子比で $0.500 < X/Ln \leq 0.998$ であり、かつ輝尽性励起スペクトルの極大波長 λ が $550nm < \lambda < 700nm$)で表わされるセリウム賦活希土類オキシハロゲン化物蛍光体、などをあげることができる。

【0051】また、上記特開昭60-84381号に記載されている $M^II X_2 \cdot aM^II X' : xEu^{2+}$ 輝尽性蛍光体には、以下に示すような添加物が $M^II X_2 \cdot aM^II X' : 1$ モル当たり以下の割合で含まれていてもよい。

【0052】特開昭60-166379号に記載されている $bM^I X''$ (ただし、 M^I はRbおよびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、X''はF, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてbは $0 < b \leq 10.0$ である);特開昭60-221483号に記載されている $bKX'' : cMgX_2 : dM^III X' : 3$ (ただし、 M^III はSc, Y, La, GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、X'', XおよびX'はいずれもF, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてb, cおよびdはそれぞれ、 $0 \leq b \leq 2.0$ 、 $0 \leq c \leq 2.0$ 、 $0 \leq d \leq 2.0$ であって、かつ $2 \times 10^{-5} \leq b+c+d$ である);特開昭60-228592号に記載されているyB (ただし、yは $2 \times 10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ である);特開昭60-228593号に記載されているbA (ただし、Aは SiO_2 および P_2O_5 からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物であり、そしてbは $10^{-4} \leq b \leq 2 \times 10^{-1}$ である);特開昭61-120883号に記載されているbSiO (ただし、bは $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$ である);特開昭61-120885号に記載されている $bSnX'' : 2$ (ただし、X''はF, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてbは $0 < b \leq 10^{-3}$ である);特開昭61-235486号に記載されている $bCsX'' : cSnX_2$ (ただし、X''およびXはそれぞれF, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そしてbおよびcはそれぞれ、 $0 < b \leq 10.0$ および $10^{-6} \leq c \leq 2 \times 10^{-2}$ であ

る);および特開昭61-235487号に記載されている $bCs X'' : yLn^{3+}$ (ただし、X''はF, Cl, BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、LnはSc, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb およびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてbおよびyはそれぞれ、 $0 < b \leq 10.0$ および $10^{-6} \leq y \leq 1.8 \times 10^{-1}$ である)。

【0053】上記の輝尽性蛍光体のうちで、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体およびセリウム賦活希土類オキシハロゲン化物蛍光体は高輝度の輝尽発光を示すので特に好ましい。ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであってもよい。

【0054】ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に輝尽発光を示す蛍光体であれば特に限定されるものではない。

【0055】蛍光体層の結合剤に使用される紫外線または電子線硬化樹脂としてはラジカル重合系樹脂やカチオン重合系樹脂が好ましく、前者には、単官能アクリレート、2官能アクリレート、3官能アクリレート、4~6官能アクリレート等のモノマーや、エポキシアクリレート、カルボキシル変性エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、共重合系アクリレート等のオリゴマーがあげられ、後者には、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエポキシ樹脂、ビニルエーテル樹脂、オキセタン化合物等のモノマーや、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエーテルエポキシ樹脂、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル、オキセタン化合物等のオリゴマーがあげられる。中でも、ラジカル重合系オリゴマーまたはカチオン重合系オリゴマーを用いることが好ましい。

【0056】ラジカル重合系オリゴマーとしては、無黄変ウレタン系アクリレート、ポリエステル系アクリレートがより好ましい。ウレタン系アクリレートは、分子中にウレタン構造とアクリロイル基を有する化合物で、無黄変ウレタン系アクリレートは、ポリテトラメチレングリコールやポリエステルジオールとウレタン構造を構成するイソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネート等の無黄変ポリイソシアネートを使用したものである。ポリエステル系アクリレートは、エチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパンとアジピン酸等の多塩基酸との反応、またはカプロラク톤の開環反応等で得られるポリエステルポリオールとアクリル酸の脱水化合物である。

【0057】カチオン重合系オリゴマーとしては、無黄変ウレタン系ビニルエーテル、ポリエステル系ビニルエーテルがより好ましい。これらオリゴマーの重量平均分

子量は 2000~20000 程度であることが好ましい。

【0058】紫外線または電子線硬化樹脂の樹脂の硬化後の破断伸度は、特に可撓性支持体を使用する場合には 100%以上であることが好ましく、200%以上であることがより好ましく、さらには 300%以上であることが好ましい。破断伸度が 100%よりも小さい場合には、蛍光体層の可撓性が不足するために蛍光体層と可撓性支持体との接着性が悪くなったり、放射線像変換パネルの搬送時に蛍光体層に割れが発生しやすく耐久性が悪くなる。

【0059】また、上記の紫外線または電子線硬化樹脂以外のアクリレート系モノマー、ビニル化合物系モノマー、アクリレート系オリゴマー、その他のカチオン重合系モノマー、その他のカチオン重合系オリゴマーなどを併用して用いてもよい。

【0060】アクリレート系モノマーとは、1~6 個のアクリレート基を有する分子量約 1000 以下の低分子化合物で、アクリレート基以外の反応基（イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基等）を有していてもよい。また、分子中に硫黄の他、フッ素や臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。

【0061】これらの化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドまたは ϵ -カプロラク톤をアルコールに付加反応したアクリレート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、イミドアクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドまたは ϵ -カプロラク톤を多価アルコールに付加反応したポリ(メタ)アクリレート、トリシクロヘキサジメチロールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート、ジトリメチロールを好ましくあげることができる。

【0062】紫外線または電子線硬化樹脂の具体例としては、アイエスピー・ジャパン(株)製：RAPICURE シリーズ、旭電化工業(株)製：アデカオプトマー KRM シリーズ、荒川化学工業(株)製：ビームセット シリーズ、大阪有機化学工業(株)製：各種アクリレート、共栄化学(株)製：ライトエステル、ライトアクリレート、エポライト、エポキシエステル、ウレタンアクリレートの各シリーズ、サンノブコ(株)製：フォトマー シリーズ、JSR(株)製：デソライト S シリーズ、オプスター JL、JM シリーズ、昭和高分子(株)製：リボキシ SP・VR シリーズ、新中村化学工業(株)製：NK エステル、NK オリゴ シリーズ、第一工業製薬(株)製：ニューフロンティア シリーズ、ダイセル化学工業(株)製：プラクセル G、サイクロマー P、エボリード D、エボリード PB、ダイマック、PUE の各シリーズ、ダイセル・ユーシービー(株)製：Ebecryl、Uvecryl、セロサイド、ダイマックス、Uvacure、EB の各シリーズ、ダイソー(株)製：ダイソー

ダップ、ダイソーイソダップの各シリーズ、大日本インキ化学工業(株)製：LUMICURE、ユニデックの各シリーズ、東亜合成(株)製：アロニックス M シリーズ、東洋紡績(株)製：パイロキユアー シリーズ、ナガセ化成(株)製：デナコールアクリレート、日本化薬(株)製：KAYARAD シリーズ、日本合成化学(株)製：紫光、コーポニールの各シリーズ、日本シイベルヘグナー(株)製：アクチレン/Actilane シリーズ、日本曹達(株)製：TE シリーズ、日本油脂(株)製：プレナー シリーズ、根上工業(株)製：アートレジン UN、SH の各シリーズ、日立化成工業(株)製：ヒタロイド シリーズ、三井化学(株)製：オレスター RA シリーズ、三菱レイヨン(株)製：ダイヤビーム シリーズ、ユニオン・カーバイド日本(株)製：CYRACURE UVR シリーズ、ビーエスエフジャパン(株)製：Laromer、各種アクリレートの各シリーズ、Morton International 製：Uvithane シリーズ等があげられる。

【0063】紫外線を照射して樹脂を硬化させる場合には、さらに、ラジカル系光重合開始剤、カチオン系光重合開始剤、ラジカル系光重合促進剤、カチオン系光重合促進剤等の光重合開始剤を併用させる。また、光重合開始剤を用いた場合には、ベンゾキノン等の重合禁止剤が併用されることもある。なお、電子線で硬化させる場合には、光重合開始剤は不要である。

【0064】光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、 α -アミルアルキルフェノン、アシルフォスフィンオキサイド、アルキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン等を好ましく用いることができる。

【0065】具体的には、旭電化工業(株)製：アデカオプトマー SP シリーズ、三新化学工業(株)製：サンエイド SI シリーズ、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製：イルガキュア、ダロキュアの各シリーズ、日本化薬(株)製：KAYACURE シリーズ、ビーエスエフジャパン(株)製：Lucirin シリーズ等を好ましくあげることができる。

【0066】輝尽性蛍光体の黄変を防止して高画質を得るため、蛍光体層には上記紫外線または電子線硬化樹脂の他に、エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、またはグリシジルエーテルエポキシ樹脂を含有させることがより好ましい。

【0067】具体的には、シェル石油化学(株)製：エピコート 1001 等のエピコートシリーズ、旭電化(株)製：アデカレジン EP-4100 等の EP シリーズ、新日鐵化学(株)製：YSLV-120TE 等の YSLV シリーズ、および GK-4137 等を好ましく用いることができる。

【0068】支持体としては、従来の放射線像変換パネルの支持体として知られる公知の材料から任意に選ぶことができる。支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質（鮮鋭度、粒状性）を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られているが、本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭58-200200号に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層または光吸収層などが設けられている場合には、その表面を意味する）には微小凹凸が形成されていることもよい。

【0069】次に、本発明の放射線像変換パネルを製造する方法を説明する。蛍光体層は、次のような方法により支持体上に形成することができる。まず、輝尽性蛍光体と紫外線（電子線）硬化樹脂とを必要により溶剤に加え、これを十分に混合して、紫外線（電子線）硬化樹脂中に輝尽性蛍光体が均一に分散した塗布液、または紫外線（電子線）硬化樹脂の溶液中に輝尽性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。塗布液における紫外線（電子線）硬化樹脂と輝尽性蛍光体との混合比（紫外線（電子線）硬化樹脂以外に、エポキシ樹脂等を加えた場合には、これらの樹脂と紫外線または電子線硬化樹脂（以下、結合剤という）の合計と輝尽性蛍光体との混合比）は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般的には、1:1～1:100（重量比）の範囲から選ばれ、1:8～1:40（重量比）の範囲から選ぶことが好ましい。

【0070】次に、上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、支持体の表面に均一に塗布することにより塗膜を形成し、溶剤を使用した場合に溶剤を温風等で除去し、次いで紫外線または電子線を照射して塗膜を乾燥・硬化する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーター、エクストルージョンコーターなどを用いることにより行なうことができる。

【0071】紫外線硬化樹脂の場合は、出力 50W/cm～500W/cm程度の水銀ランプあるいはメタルハライドランプにより、0.01～10秒程度照射することにより硬化する。電子線硬化樹脂の場合は、100kV～1000kV程度の加速電圧で 0.001～1秒程度照射することにより硬化する。

【0072】紫外線硬化樹脂、電子線硬化樹脂はどちらを選択してもよいが、紫外線硬化樹脂を選択する場合

は、電子線硬化樹脂を選択した場合に比して硬化するための照射時間が長くなるが、紫外線照射装置が小型で安価であり、新たな設備投資の負担が軽減される。

【0073】紫外線照射装置としては、(株)アーデル製：Σ-Line、アイグラフィックス(株)製：アイグランデージ、アイキューアの各シリーズ、岩崎電機(株)製：アイUVキューアシステム、ウシオ電機(株)製：ユニキューアシステム・シリーズ、ケミテック(株)製：UVCシリーズ、(株)サンエイテック製：OPTICUREシリーズ、東芝ライテック(株)製：トスキューアシリーズなどを好ましく用いることができる。

【0074】電子線照射装置としては、岩崎電機(株)製：ELECTROCURTAIN、ウシオ電機(株)製：Min-EB、住友重機械工業(株)製：WIPL、東洋インキ製造(株)製：ライオキューア、日新ハイボルテージ(株)製：EPSシリーズなどを好ましく用いることができる。

【0075】支持体上に塗膜を形成したのち塗膜を乾燥して、支持体上への輝尽性蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と蛍光体との混合比などによって異なるが、一般的には20μm～1mmとすることが好ましく、50～500μmとすることがより好ましい。

【0076】なお、輝尽性蛍光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に圧縮処理、たとえばカレンダーや熱プレス機で押圧することにより、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

【0077】保護膜は、従来公知の保護膜を使用することができるが、紫外線（電子線）硬化型の保護膜であることが好ましい。紫外線（電子線）硬化型の保護膜は、紫外線（電子線）硬化型の樹脂と、オリゴマーまたはモノマーと、必要により硬化触媒および、好ましくは分子末端にビニル基を1つ以上有し数平均分子量が約5000から20000の反応性シリコンとを含む保護膜形成材料塗布液を、ドクターブレード、ディップコーター、スライドコーター、エクストルージョンコーターなどの塗布手段を用いて PETなどの透明支持体上に塗布・乾燥・硬化した後、接着剤層を保護膜と反対側の PET表面に設けて蛍光体表面にラミネートするか、蛍光体層表面に直接塗布・乾燥・硬化することにより形成する。もちろん、この保護膜の形成は同時重層塗布によって、蛍光体層の形成と同時に進んでもよい。

【0078】紫外線（電子線）硬化型の保護膜の場合は、塗工、溶剤乾燥後に紫外線または電子線を照射し硬化させる必要があるが、この硬化に用いる紫外線照射装置、電子線照射装置は蛍光体層を硬化させる装置と同じ

ものを用いることができる。また、この場合、蛍光体層と保護膜との硬化手段（紫外線か電子線）は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0079】保護膜の形成に用いる紫外線（電子線）硬化樹脂は、蛍光体層に使用されるものと同様のモノマー、オリゴマー等が使用されるが、塗膜が薄いので破断伸度は100%以下でもよく、防傷性を高める観点からはなるべく硬度が高いものが好ましく、鉛筆硬度でHB以上のもの、好ましくはH以上のものであることが望ましい。

【0080】保護膜には、防汚性向上のため反応性シリコン（ビニル基含有シリコンマクロモノマー）を含有させてもよい。反応性シリコンとしては、たとえばジメチルポリシロキサン骨格を有し、紫外線硬化可能な官能基（例、ビニル基、メタクリロキシ基）を少なくとも一つ以上有するものであることが好ましく、両末端に紫外線硬化可能な官能基を少なくとも一つ以上有するか片末端に2つ以上有するものがより好ましく、さらには片末端に紫外線硬化可能な官能基を2つ以上有するものが好ましい。

【0081】反応性シリコンの数平均分子量は、5000～20000の範囲にあることが好ましく、10000～15000の範囲にあることがより好ましい。反応性シリコンは、保護膜中に0.1～20重量%の範囲内で含まれていることが好ましく、特に0.5～10重量%の範囲内で含まれていることが好ましい。

【0082】また、反応性シリコンはパーフロロアルキル基を含んでいてもよい。これらの反応性シリコン（シリコンマクロモノマー）はチッソ（株）から商品名：サイラブレン・FM-07シリーズとして市販されているので、これを用いてもよい。

【0083】保護膜には、上記の他、保護膜のニジムラ防止（画質劣化防止）、耐久性をより向上させるため、さらに有機または無機の白色微粉末が含まれていてもよい。微粉末の平均粒径は0.1～2 μ mの範囲で、特に、平均粒径が0.3～1.5 μ mの範囲にあるものが好ましい。これら微粉末の添加量は、保護膜のバインダーに対して1～100重量%、特に有機微粉末の場合は5～40重量%、無機微粉末の場合は10～100重量%の量で含まれることが好ましい。また、保護膜には、必要に応じて着色剤、黄変防止剤などが含有されていてもよい。

【0084】なお、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、本発明の放射線像変換パネルを構成する上記各層の少なくとも一つの層が励起光を吸収し、輝尽発光光は吸収しないような着色剤によって着色されていてもよい（特公昭54-23400号参照）。

【0085】

【実施例】（実施例1）下記のようにして、本発明の放射線像変換パネルを製造した。まず、蛍光体層形成塗布液として、蛍光体：BaFBr_{0.8}I_{0.2}:0.001Eu²⁺ 1000g、

ウレタン系アクリレートオリゴマーとしてアートレジン UN-9200A（根上工業（株）製：破断伸度660%）35g、無黄変タイプ光重合開始剤のイルガキュア184（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）1.3g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（シェル化学（株）製：エピコート1001）50% MEK溶液30g、着色剤として群青（第一化成工業（株）：SM-1）0.02g、MEK 32gをディスパーにて3時間分散し、粘度3.5Pa・s（20℃）の塗布液を調製した。

【0086】この塗布液をシリコン系離型剤が塗布されているポリエチレンテレフタレートシート（仮支持体 厚み：180 μ m）上に乾燥厚が250 μ mになるようにエクストルージョン（ダイ）コーターで塗布、80℃で乾燥した後、アイグラフィック（株）製：空冷メタルハライドランプM08-L41にてランプ出力160W/cmで紫外線を30秒照射して硬化したのち仮支持体から剥離した。

【0087】次に、以下の反射下塗層付き支持体を作製した。酸化ガドリニウム（Gd₂O₃）の微細粒子（全粒子中の90重量%の粒子の粒子径が1～5 μ mの範囲にあるもの）350g、結合剤として軟質アクリル樹脂（大日本インキ化学工業（株）：クリスコートP-1018GS（20%トルエン溶液））1800g、可塑剤としてフタル酸エステル（大八化学（株）：#10）40g、導電剤としてZnOウイスキー（松下アムテック（株）：パナテトラA-1-1）120g、着色剤として群青（第一化成工業（株）：SM-1）2gをMEKに加え、ディスパーを用いて分散、溶解して、下塗層用分散液（粘度0.5Pa・s：20℃）を調整し、ポリエチレンテレフタレートシート（東レ製ルミラールS-10 250 μ m；ヘイズ度（typical）=20）、片側にカーボンブラック、シリカ、結合剤からなる遮光層（約18 μ m）が設けられているもの上に、エクストルージョンコーターを用いて、遮光層とは反対側に均一に塗布した後、塗膜を乾燥させて、層厚が20 μ mの反射下塗層を形成した。

【0088】次に、蛍光体シートと反射下塗層付き支持体を重ね合わせ、カレンダーロールを用い、圧力49MPa、上側ロール温度75℃、下側ロール温度75℃、送り速度1.0m/minで連続的に加熱圧縮を行った。この加熱圧縮により、蛍光体シートは支持体に反射下塗層を介して完全に融着し、蛍光体層（層厚：210 μ m）となった。

【0089】次に、保護層を以下の手順で作製した。

【0090】アートレジンUN330（無黄変ウレタンアクリレート、UV硬化樹脂、NV=100%）12g、有機フィラー（メラミンホルムアルデヒド：（株）日本触媒、エボスターS6）28.4g、分散剤としてアルミカップリング剤（味の素（株）：プレナクトAL-M）0.5g、MEK 228gの混合液を3mmφのジルコニアボールを使用したボールミルで20時間分散混合した後、アートレジンUN330を108g、MEKを252g加えて、さらに8時間分散した。その後、シリコンマクロモノマーFM-0725 1.4g、イルガキュア184（光硬化触媒）4.5g、MEK 439gを混合し保護層用塗布液を調液した。

【0091】この保護層塗布液を6 μ m厚PETフィルム（東レ(株)：ルミラー6-CF53）と、耐熱再剥離フィルム（PANAC(株)：CT50）を貼り合わせて裏打ちした6 μ mPETフィルム上にバーコーターで塗布し、溶剤を100℃で乾燥後、アイグラフィック(株)製の空冷メタルハライドランプM08-L41にてランプ出力160W/cmで紫外線を10秒照射して硬化し、厚さ2 μ mの保護層を設けた。

【0092】次に、保護層を設けた9 μ m厚PETフィルムから、耐熱再剥離フィルムを剥離し、保護層と反対側に、ポリエステル樹脂溶液（東洋紡績(株)：バイロン30SS）を塗布、乾燥して接着層（接着剤塗布重量2g/m²）を設けた。

【0093】この保護層付きPETフィルムを、ラミネートロールを用いて、蛍光体層上に接着層を介して接着し保護層を形成した。さらに、エンボス機で保護層にRa 0.4 μ mの粗さのエンボスを付けた。

【0094】続いて、20 μ m厚のOPPフィルム（東レ(株)：トレファンYM-11#20）に、不飽和ポリエステル樹脂溶液（東洋紡績(株)：バイロン30SS）を塗布、乾燥して接着層（接着剤塗布重量9g/m²）を設け、このOPPフィルムを、ラミネートロールを用いて、支持体の蛍光体層が設けられている側とは反対側（遮光層側）に、接着層を介して接着しBack保護層を形成した。

【0095】さらに、アートレジンUN330を10.5g、イルガキュアー184を0.4g、黄変防止剤としてエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ(株)：エピコート#1001(固形)）0.6g、片末端メタクリロキシプロピル変性シリコンF M-0725を0.2g、MEK 10gに溶解させて塗布液を調整し、この塗布液を、先に製造した保護層が付設された蛍光体シートの各側面に塗布し、室温で乾燥後、紫外線を80W/cmで30秒照射して、膜厚約25 μ mの側面硬化皮膜を形成し、放射線像変換パネルを製造した。

【0096】（実施例2）実施例1で使用したアートレジンUN-9200Aに換えてウレタンアクリレートオリゴマーUA-4000（新中村化学(株)製：破断伸度350%）を同量使用した以外は同様にして放射線像変換パネルを製造した。

【0097】（実施例3）実施例1で使用した蛍光体層用塗布液と保護層用塗布液をスリットを2つ有する重層塗布用ダイを使用し、蛍光体層塗布液の上に保護層用塗布液を同時に仮支持体に塗布し、溶剤を除去後、160W/cmで紫外線を30秒照射して塗膜を乾燥、硬化し、保護層付き蛍光体層を仮支持体から剥離した。硬化後の蛍光体層厚は250 μ m、保護層厚は2 μ mだった。このようにして、保護層付き蛍光体層を使用し、保護層を別途設けなかった以外は実施例1と同様にして放射線像変換パネル

を製造した。

【0098】（比較例1）実施例1で使用した蛍光体層用塗布液として以下を使用し、120℃で溶剤を乾燥させて蛍光体層を得た以外は実施例1と同様にして放射線像変換パネルを製造した。

【0099】蛍光体：BaFBr_{0.85}I_{0.15}：Eu²⁺（粒子サイズ3 μ m ϕ /7 μ m ϕ =5/5）1000g、結合剤としてポリウレタン樹脂（大日本インキ化学(株)製：パンデクスT-5205の精製品の15%MEK溶液）236.6g、架橋剤としてポリイソシアネート（日本ポリウレタン工業(株)：コロネートHX(固形分100%)）4.5g、黄変防止剤としてエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ(株)製：EP1001の50%MEK溶液）20g、着色剤として群青（第一化成工業(株)：SM-1）0.02gを、MEKに加え、ディスパーで分散し、粘度が3.5Pa・s（20℃）の塗布液を調製した。これをシリコン系離型剤が塗布されているポリエチレンテレフタレート（仮支持体：厚み180 μ m）上に塗布し、120℃で乾燥した後、仮支持体から剥離して蛍光体シート（厚み250 μ m）を形成した。

【0100】（評価実験）次に、上記で得られた放射線像変換パネルを、画質及び搬送耐久性について下記のように評価した。

【0101】1. 画質

放射線像変換パネルに、管電圧80kVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光（632.8nm）で走査して蛍光体を励起し、蛍光体層から放射される輝尽発光を受光して電気信号に変換し、これを画像再生装置によって画像として再生して表示装置上に画像を得た。得られた蛍光体層から輝尽発光光量測定し、また、得られた画像の変調伝達関数（MTF）（空間周波数：2サイクル/mm）により鮮鋭度を、また0.1mRの線量における粒状性（RM）を測定した。

【0102】2. 搬送耐久性

放射線像変換パネルを100mm×250mmの大きさに切断し、得られた試験片を、図2に示す試験用の搬送装置内にて搬送させた。まず、搬入口21から試験片を挿入し、ガイド板22及びニップロール（直径25mm）23の間を移動させ、搬送用ベルト24により、ゴムロール（直径40mm）25に沿って内側に曲げ、次いで外側に曲げた後、さらにガイド板及びニップロール間を移動させた。この搬送操作を繰り返し行ない、試験片の蛍光体層の損傷（亀裂）を観察した。

【0103】結果を表1に示す。なお発行量は比較例1を100とした相対値により示した。

【表1】

	発光量	鮮鋭度	粒状性	搬送耐久性 (蛍光体層の亀裂)
実施例 1	103	39	0.024	12000 往復で発生せず
実施例 2	102	37	0.023	12000 往復で発生せず
実施例 3	115	42	0.022	10000 往復で発生
比較例 1	100	36	0.026	10000 往復で発生

上記の実験結果から明らかなように、本発明の放射線像変換パネルは走行耐久性に優れ、さらに発光量、鮮鋭度、粒状性においても比較例より優れていた。また、同時重層にて保護層を同時に塗布、乾燥・硬化させた放射線像変換パネル（比較例 3）は、搬送耐久性については比較例と同等ではあるが、発光量、鮮鋭度、粒状性において比較例よりも特に優れていた。

【 0 1 0 4 】 以上のように、本発明の放射線像変換パネルは、蛍光体層中の結合剤を、紫外線または電子線硬化樹脂を含むものとし、かつこの蛍光体層を紫外線または電子線の照射によって硬化したため、蛍光体層の生産性

を高く、かつ耐久性の高い、良好な画質を得ることができた放射線像変換パネルとすることができた。

【 図面の簡単な説明 】

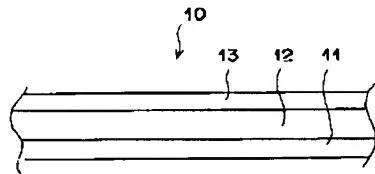
【 図 1 】 本発明の第一の実施の形態を示す放射線像変換パネルの一部断面図

【 図 2 】 放射線像変換パネルの試験用搬送装置

【 符号の説明 】

- 10 放射線像変換パネル
- 11 支持体
- 12 蛍光体層
- 13 保護層

【 図 1 】



【 図 2 】

